

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Publication Number

5-96132

(12) THE LAID-OPEN PATENT GAZETTE (A)

5

(43) Publication date 20th April 1993

(51) Int.Cl. ⁹	Identification codes	Office File No	FI	Technical Designators
B 01 D	53/36	1 0 2 A	9042-4D	
			C	9042-4D
B 01 J	23/40		A	8017-4G
	23/72		A	8017-4G
	29/06		A	6750-4G

10

Request for Examination Not received

15

Number of Claims 1 (total 4 pages)

Continued on final page

(21) Application number 3-289236 (289236-1991)

20

(22) Application date 7th October 1991

25

(71) Applicants 000003609
Toyota Central R&D Laboratories Inc.
41-1 Aza Yokomichi
Oaza Nagakute
Nagakute-cho
Aichi-gun
Aichi-ken

30

000003207
Toyota Motor Corporation
1 Toyotamachi
Toyota-shi
Aichi-ken

35

(72) Inventors Hideaki Muraki
c/o Toyota Central R&D Labs Inc.
41-1 Aza Yokomichi
Oaza Nagakute
Nagakute-cho
Aichi-gun
Aichi-ken

45

Toshiyuki Tanaka
c/o Toyota Central R&D Labs Inc.
41-1 Aza Yokomichi
Oaza Nagakute
Nagakute-cho
Aichi-gun
Aichi-ken

50

Continued on final page

(54) [Title of the Invention] A catalyst system for exhaust gas purification

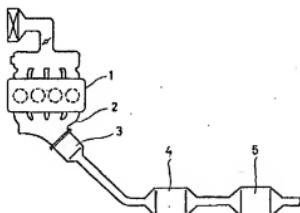
(57) [Abstract]

5

[Objective] To reduce roadside NO₂ pollution in the case of using a noble metal catalyst for exhaust gas purification in a lean burn engine.

10 [Structure] A catalyst system for exhaust gas purification where, as well as arranging a noble metal catalyst comprising a single Pt, Rh or Pd component, or comprising a combination of these, in the upstream high exhaust gas temperature region of an exhaust system 15 such as that of an internal combustion engine, there is also arranged one or more transition metal/alumina and/or transition metal/zeolite catalysts in the downstream low exhaust gas temperature region.

20 [Effect] The NO₂ which is produced due to oxidation by the noble metal catalyst in the high exhaust gas temperature region is reduced by the transition metal/alumina catalyst and/or transition metal/zeolite catalyst in the low exhaust gas temperature region.



[Scope of Claims]

[Claim 1] A catalyst system for exhaust gas purification which is characterized in that, as well as 5 arranging a noble metal catalyst comprising a single Pt, Rh or Pd component, or comprising a combination of these, in the upstream high exhaust gas temperature region of an exhaust system such as that of an internal combustion engine, there is also arranged one or more 10 transition metal/alumina and/or transition metal/zeolite catalysts in the downstream low exhaust gas temperature region.

[Detailed Description of the Invention]

15

[0001]

[Industrial Field of Application] The present invention relates to an exhaust gas purifying catalyst 20 system for lowering the nitrogen oxides, in particular the NO₂, in the exhaust gas discharged from the engine of a vehicle such as a motor car.

[0002]

25

[Prior Art] In order to remove the CO, HC and NO_x in motor vehicle exhaust gases, various so-called three-way catalysts have been proposed hitherto, and one of the effects to be expected from using these catalysts is that 30 the NO_x is reduced to N₂ by reaction with CO, H₂ and HC.

[0003]

[Problem to be Solved by the Invention] However, in 35 the case where these catalysts are employed in an engine with a high air/fuel ratio (a lean burn gasoline engine or diesel engine), since the oxygen concentration in the exhaust gas is high the CO or HC which serves as the reducing agent preferentially

reacts with the oxygen, so that the aforesaid reduction of the NO_x to N₂ is not very easy.

[0004] Moreover, when these catalysts are employed in an exhaust gas at high temperatures above a certain level (for example temperatures of 350°C and above) in order to maintain high CO or HC purification activity, it has been found that unreacted NO in the exhaust gas is actually oxidized to NO₂ so there is an increase in 10 the amount of NO₂ discharged.

[0005] NO, NO₂ and other types of NO_x are all substances which have adverse effects but, amongst them, it is the NO₂ which is said to have the strongest 15 adverse influence in relative terms on the human respiratory system and, furthermore, it is shown to be fast-acting. Hence, when one takes into account the fact that motor vehicle exhaust gases containing a high concentration of NO₂ are discharged in the vicinity of 20 trunk roads, and that such gases remain in these areas, then, as an outstanding priority, attention should be given to the respiratory health problems caused by the NO₂ to people living along the roadside rather than to the problems due to other types of NO_x. For example, 25 in section 38 of the Environmental Protection Agency Notification based on the stipulations in Article 9 of the Basic Law for Environmental Pollution Control (1967 Law, No 132) it is the NO₂ from amongst the various types of NO_x which is first and foremost made the 30 subject of control.

[0006] Thus, the present invention aims at providing, as far as possible, an effective means for lowering roadside NO₂ pollution in the case where a three-way 35 catalyst is employed in a lean burn gasoline engine or diesel engine.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The means for solving the aforesaid problem is a catalyst system for exhaust gas purification where, as well as arranging a noble metal catalyst comprising a single Pt, Rh or Pd 5 component, or comprising a combination of these, in the upstream high exhaust gas temperature region of an exhaust system such as that of an internal combustion engine, there is also arranged one or more transition metal/alumina and/or transition metal/zeolite catalysts 10 in the downstream low exhaust gas temperature region.

[0008]

[Action] When the exhaust gas from a lean burn engine 15 is treated with a noble metal catalyst in the upstream high exhaust gas temperature region of the exhaust system, purification of the CO and HC is effected while, on the other hand, unreacted NO in the exhaust gas is oxidized to NO₂.

20 [0009] By subsequently treating this NO₂ with a transition metal/alumina catalyst or transition metal/zeolite catalyst in the downstream low exhaust gas temperature region there is reduction to NO, after 25 which discharge takes place. There is no fundamental difference in terms of action between the transition metal/alumina catalyst and the transition metal/zeolite catalyst.

30 [0010] For the NO discharged in the regions around trunk roads to be oxidized to NO₂ in the air requires a certain length of time, and the greater part of the NO will have dispersed to regions beyond the vicinity of the trunk roads by natural dispersal and dispersal by 35 the wind, etc., over the period prior to such oxidation occurring. Hence, for people living near the roadside the respiratory health problems brought about by NO₂ are lessened. The effects of NO are qualitatively different from those of NO₂ and, furthermore, it is

believed to be slower acting. Consequently, the effects of an NO build-up (during the period prior to dispersal) in the regions around trunk roads are correspondingly lower when compared to those of NO₂.

5

[0011]

[Effects] The inventive catalyst system for exhaust gas purification can reduce roadside NO₂ pollution in 10 the regions around trunk roads.

[0012]

[Practical Embodiment] Next, a practical embodiment of 15 the invention is explained.

[0013] In the present invention, "high exhaust gas temperature region" refers to a region within the exhaust system which exhibits an exhaust gas 20 temperature such that unreacted NO is oxidized to NO₂, in the treatment of a lean burn engine exhaust gas by means of a catalyst. More specifically, examples thereof are upstream regions of the exhaust system where the exhaust gas temperature is about 350°C or 25 above, or the exhaust manifold and vicinity thereof within the exhaust system, but there is no restriction to these particular examples.

[0014] A "low exhaust gas temperature region" refers 30 to a region within the exhaust system where an exhaust gas temperature is shown which does not bring about the aforesaid oxidation of unreacted NO to NO₂, in the treatment of a lean burn engine exhaust gas by means of a catalyst. More specifically, examples thereof are 35 those regions on the downstream side of the exhaust system where the exhaust gas temperature is around 300°C or below, but there is no restriction thereto.

[0015] "Noble metal catalyst" refers to a catalyst

- produced by supporting Pt or Pd alone, or Pt and Rh (rhodium) or Pd and Rh on an alumina carrier. The catalysts where both Pt and Rh or Pd and Rh are supported include catalysts where both have been
- 5 supported in a mixed state and catalysts where they have been supported in a so-called two-stage state. The carrier may be a monolith carrier such as for example a honeycomb structure or, alternatively, a granular material such as pellets may be employed.
- 10 There are no particular restrictions on the amounts of Pt/Rh or Pd/Rh supported in terms of the carrier. The noble metal catalyst may also include cerium oxide (CeO_2).
- 15 [0016] "Transition metal/alumina catalyst" refers to a catalyst where a transition metal is supported on an alumina carrier, and "transition metal/zeolite catalyst" refers to a catalyst where a transition metal is supported on a zeolite carrier. Furthermore, while
- 20 there are no particular restrictions on the type of transition metal in the catalyst, Pt, Pd (palladium) and Cu (copper) are especially preferred. Rh can also be used but it is not ideal for reasons of cost.
- 25 [0017] For example, there can be used one or more than one of the following as the aforesaid transition metal/alumina catalyst or transition metal/zeolite catalyst.
- 30 Pd/alumina catalyst
Pt/alumina catalyst
Pt/zeolite catalyst
Pd/zeolite catalyst
Cu/zeolite catalyst
- 35 [0018] In the aforesaid transition metal/alumina catalyst or transition metal/zeolite catalyst the type of alumina or zeolite carrier is not restricted. These carriers may be a monolith carrier such as a honeycomb

structure, or a carrier in the form of pellets may be employed. The amount of supported Pt, Pd or Cu, etc., is not particularly restricted.

5 [0019] In the case where two or more transition metal/alumina or transition metal/zeolite catalysts are used, these may be employed mixed together in the form of pellets, or they may have a mixed state on the same carrier or be supported in a so-called two-stage state.

10

[0020]

[Examples] Examples of the present invention are now explained.

15

[0021] [Preparation of the Pd/alumina catalyst and Pt/alumina catalyst] 100 parts by weight of alumina and 14 parts by weight of an aqueous solution of commercial aluminium nitrate were subjected to ball 20 milling along with water and nitric acid, to produce a wash coat slurry. A 1.3 litre integral cordierite carrier containing about 400 channels per 1 square inch of cross-sectional area was immersed in the wash coat slurry. Next, the excess liquid within the cells of 25 the integral carrier was blown away using compressed air, and the carrier then dried and fired for 1 hour at 700°C to produce an integral carrier coated with about 50 µm of alumina.

30

[0022] Two such aforesaid integral carriers were respectively immersed in nitric-acid-acidified aqueous solutions of dinitrodiamine palladium and dinitrodiamine platinum of specified concentration and, after drying, they were then fired at 200°C for 1 hour 35 so that 2.0 g/litre of palladium and of platinum were respectively supported.

[0023] [Preparation of the Pd/zeolite catalyst and Pt/zeolite catalyst] 100 parts by weight of Na-type

ZSM-5 zeolite powder in which the Si (silica)/Al (aluminium) ratio was 40, 70 parts by weight of a silica sol (SiO_2 20 wt%) and 80 parts by weight of pure water were stirred together, to prepare a slurry.

5 Then, a 1.3 litre integral cordierite carrier containing about 400 channels per 1 square inch of cross-sectional area was immersed in the wash coat slurry. Next, the excess liquid within the cells of the integral carrier was blown away using compressed

10 air, and the carrier dried for 3 hours at 100°C and then fired for 2 hours at 300°C, with this being repeated twice, after which further firing was conducted for 3 hours at 500°C, to produce a zeolite layer on the integral carrier. The amount of zeolite

15 was 120 ± 5 g per 1 litre of the honeycomb carrier.

[0024] Two such aforesaid honeycomb carriers with a zeolite layer were respectively immersed for 24 hours in aqueous solutions of dinitrodiamine palladium and 20 dinitrodiamine platinum of specified concentration and, after lifting them out and blowing away the excess liquid, they were then fired at 250°C for 1 hour. When the catalysts obtained were analysed by atomic absorption spectroscopy, there was found to have been 25 supported 1.73 g of Pd or Pt per litre of catalyst, that is to say 1.44 wt% in terms of the zeolite layer.

[0025] [Preparation of the Cu/zeolite] 100 parts by weight of Na-type ZSM-5 zeolite powder of Si/Al ratio 30 40 were left for several days in 2000 parts by weight of aqueous copper acetate solution (concentration 0.04 mol/litre), after which the powder was removed and dried, and zeolite in which the ions had been replaced by Cu was obtained. Next, 100 parts by weight of this 35 Cu/zeolite catalyst, 70 parts by weight of silica sol (SiO_2 20 wt%) and 80 parts by weight of pure water were stirred together, nitric acid added such that the pH lay in the range 3-6, and a slurry prepared. Then, a 1.3 litre integral cordierite carrier containing about

400 channels per 1 square inch of cross-sectional area
was immersed in the wash coat slurry. The excess
liquid within the cells of the integral carrier was
blown away using compressed air, after which the
5 carrier was dried for 3 hours at 100°C and fired for 2
hours at 300°C, with this being repeated twice, and
then further firing carried out for 3 hours at 500°C,
to produce a Cu/zeolite catalyst layer on the integral
carrier. The Cu ion-exchange level in this Cu/zeolite
10 catalyst was 105%.

[0026] [Experimental Examples] A noble metal catalyst
was arranged in joint 3 near to the exhaust manifold 2
in engine 1 of Figure 1, and then in first container
15 region 4 on the downstream side there was arranged one
of the aforesaid transition metal/alumina or transition
metal/zeolite catalysts. These were respectively taken
as Experimental Examples 1 to 5.

20 [0027] In Experimental Examples 1 to 5, engine 1 had a
displacement of 2 litres, and the engine was operated
at A/F = 20, 1200 rpm and 40 Nm. In such
circumstances, the inlet gas temperature at joint 3 was
400°C, the concentration of NO in the emergent gas was
25 600 ppm and the NO₂ concentration 400 ppm, while the
inlet gas temperature at first container 4 was 250°C.

[0028] In Experimental Examples 1 to 5, the NO
concentration, the NO₂ concentration and the NO₂/NO
30 ratio in the emergent gas from first container 4 were
as shown in Table 1, and it is clear that a
considerable part of the NO₂ in the exhaust gas was
reduced to NO in these examples.

[Table 1]

Experimental Example	Catalyst	NO Concentration (ppm)	NO ₂ Concentration (ppm)	NO ₂ /NO
1	Pd/alumina	845	150	0.17
2	Pt/alumina	815	108	0.13
3	Pt/zeolite	797	57	0.07
4	Pd/zeolite	976	84	0.09
5	Cu/zeolite	950	45	0.05

[0030] When employing an engine of the kind shown in
5 Figure 1, depending on the driving conditions there
will be cases where the inlet gas temperature at first
container 4 is also rather high (for example around
400°C) while the inlet gas temperature at the
10 downstream second container 5 is low (for example
around 250°C), and in such circumstances the noble
metal catalyst can be arranged in first container 4 and
the transition metal/alumina or transition metal/
zeolite catalyst in second container 5.

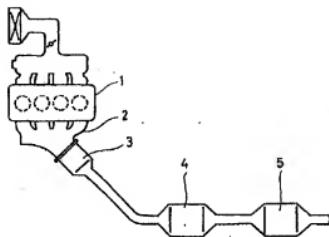
15 [Brief Explanation of the Drawings]

[Figure 1] This shows schematically the structure of
an experimental example in the present invention.

20 [Explanation of the Numerical Codes]

- 1 ... engine
- 2 ... exhaust manifold
- 3 ... joint
- 25 4 ... first container
- 5 ... second container

[Figure 1]



5 Continued from front page

(51) Int.Cl.³ Identification codes Office File No. PI Technical Designators
B 01 J 35/02 P 8516-4G

10 (72) Inventors

Kenji Kato
c/o Toyota Motor Corporation
1 Toyotamachi
Toyota-shi
Aichi-ken

15

Tetsuo Kihara
1 Toyotamachi
Toyota-shi
Aichi-ken

20

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-96132

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 D 53/36	102 A	9042-4D		
		C 9042-4D		
B 01 J 23/40		A 8017-4G		
23/72		A 8017-4G		
29/06		A 6750-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-289236	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22)出願日	平成3年(1991)10月7日	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72)発明者	村木 秀昭 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	田中 寿幸 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1株式会社豊田中央研究所内 最終頁に続く

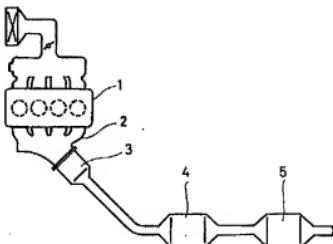
(54)【発明の名称】 排気浄化用触媒システム

(57)【要約】

【目的】リーン・バーン・エンジンに排気ガス浄化用貴金属系触媒を用いる場合におけるNO_x沿道汚染を低減する。

【構成】内燃機関等の排気系における上流の高排気温領域にP t, R h, P dの単成分又はそれらの組合せからなる貴金属系触媒を配置するとともに、その下流の低排気温領域に遷移金属／アルミナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒の1種又は2種以上を配置した排気浄化用触媒システム。

【効果】高排気温領域で貴金属系触媒により酸化生成されたNO_xを、低排気温領域で遷移金属／アルミナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒の触媒により還元する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】内燃機関等の排気系における上流の高排気温領域にP.t., R.h., P.dの単成分又はそれらの組合せからなる貴金属系触媒を配置するとともに、その下流の低排気温領域に遷移金属／アルミナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒の1種又は2種以上を配置した排気净化用触媒システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は自動車等のエンジンから排出される排気ガス中の窒素酸化物、特にNO_xを低減するための排気净化用触媒システムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車排気ガス中のCO, HC, NO_xを浄化するため、いわゆる三元触媒が種々提案されており、これらの触媒においては、NO_xをCO, H₂とHCとの反応によってⁿに還元することが、その効果の一つとして期待されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、高空燃費エンジン（リーン・バーン・ガソリンエンジン）はディーゼル・エンジン）にこれらの触媒を用いた場合、排気ガス中の酸素濃度が高いため、還元剤であるCOやHCが酸素と優先的に反応してしまい、上記のようなNO_xのN₂への還元は必ずしも容易ではない。

【0004】しかも、COやHCの浄化活性を高く維持するため、これらの触媒はある程度以上の温度（例えば、350°C以上の温度）の排気ガス中で用いると、却って排気ガス中の未反応のNOを酸化してNO₂にしてしまい、NO₂排出量を増大させるという傾向のあることがわかつて来た。

【0005】そして、NO, NO₂その他のNO_xはいずれも悪影響を及ぼす物質であるが、そのうちNO₂は相対的に人体の呼吸器系への影響が強いと言われ、且つ迷惑性であることが指摘されている。このため、幹線道路周辺に高濃度のNO₂を含む自動車排気ガスが排出され、そのまま滞留するという事態を考えると、NO₂による沿道住民の呼吸器系の健康問題が他種NO_x汚染問題よりも突出した優先解決課題としてクローズ・アップされる可能性がある。例えば、公害対策基本法（昭和42年法律第13号）第9条の規定に基づく環境省告示の第38条ではNO_xのうちNO₂を優先的に規制対象としている。

【0006】そこで本発明は、リーン・バーン・ガソリンエンジン又はディーゼル・エンジンに三元触媒を用いる場合におけるNO₂沿道汚染低減のため、可及的に有効な当面の対策を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための手段は、内燃機関等の排気系における上流の高排気

温領域にP.t., R.h., P.dの単成分又はそれらの組合せからなる貴金属系触媒を配置するとともに、その下流の低排気温領域に遷移金属／アルミナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒の1種又は2種以上を配置した排気净化用触媒システムである。

【0008】

【作用】リーン・バーン・エンジンからの排気ガスが、排気系の上流の高排気温領域において貴金属系触媒で処理されると、CO, HCが浄化される一方で、排気ガス中の未反応のNOがNO₂に酸化される。

【0009】次いで、このNO₂は下流の低排気温領域において遷移金属／アルミナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒で処理されることにより、NOに還元されてから排出される。遷移金属／アルミナ系触媒と遷移金属／ゼオライト系触媒とは作用上の基本的な差異はない。

【0010】幹線道路周辺地域で排出されたNOが大気中ににおいてNO₂に酸化されるには一定の時間を必要とし、酸化されるまでの間に大半のNOが自然拡散や風による拡散作用により幹線道路周辺地域外へ移動する。このため、NO₂による沿道住民の呼吸器系の健康問題は軽減される。なお、NOによる影響はNO₂による場合に比べてその性質が異なり、しかもより迷惑性であると考えられる。従って、幹線道路周辺地域に滞留（拡散するまでの間）のNOによる影響はNO₂による場合よりも相対的に低減される。

【0011】

【効果】本発明の排気净化用触媒システムは、幹線道路周辺地域におけるNO₂沿道汚染を軽減することができる。

【0012】

【実施態様】次に本発明の実施態様を説明する。

【0013】本発明において、「高排気温領域」とは、触媒によるリーン・バーン・エンジン排気ガスの処理において、未反応のNOがNO₂に酸化されてしまうような排気ガス温度を示す排気系内の領域を言う。これを更に具体的に例示すれば、排気ガスの温度が350°C程度、又はこれを超えるような温度である排気系の上流領域、あるいは排気系のうち排気マニホールドやその付近の部分を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0014】次に、「低排気温領域」とは、触媒によるリーン・バーン・エンジン排気ガスの処理において、上記のような未反応NOのNO₂への酸化が起こらないような排気ガス温度を示す排気系内の領域を言う。これを更に具体的に例示すれば、排気ガスの温度が300°C程度、又はこれを下回るような温度である排気系の下流領域を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0015】「貴金属系触媒」とは、アルミナ系の粗体

にP_t若しくはP_dのみを、又はP_tとR_h（ロジウム）若しくはP_dとR_hとを担持させた触媒を言う。P_tとR_h若しくはP_dとR_hと共に担持させた触媒においては、両者を混在状態で担持させたものや、いかゆる2ステージの状態で担持させたものも含む。担体はハニカム構造等のモノリス担体でも良く、ペレット状等の粉粒状のものも用いて良い。担体に対するP_t／R_h又はP_d／R_hの担持量は特に限定しない。貴金属系触媒は酸化セリウム（CeO₂）を含んでいても良い。

【0016】次に、「遷移金属／アルミニナ系触媒」とは、アルミニナ系の担体に遷移金属を担持させた触媒を言い、「遷移金属／ゼオライト系触媒」とは、ゼオライト系の担体に遷移金属を担持させた触媒を言う。又、これらにおいて遷移金属の種類は特に限定するものではないが、P_t、P_d（パラジウム）、Cu（銅）がとりわけ望ましい。R_hも用いることができるがコストの点で最善ではない。

【0017】上記の遷移金属／アルミニナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒として、例えば、次の一つの触媒の1種又は2種以上を使用することができる。

P_d／アルミニナ触媒

P_t／アルミニナ触媒

P_t／ゼオライト触媒

P_d／ゼオライト触媒

Cu／ゼオライト触媒

【0018】上記の遷移金属／アルミニナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒において、アルミニナ系又はゼオライト系の担体は、その種類を限定しない。これらの担体はハニカム構造等のモノリス担体でも良く、ペレット状のものも用いて良い。担体に対するP_t、P_d、Cu等の担持量は特に限定しない。

【0019】遷移金属／アルミニナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒の2種以上を使用する場合、それらをペレット状の形態で混在状態で使用したり、あるいは同一の担体上に混在状態又はいかゆる2ステージの状態で担持させたりすることができる。

【0020】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

【0021】〔P_d／アルミニナ触媒、P_t／アルミニナ触媒の調製〕アルミニナ100重量部と市販の硝酸アルミニウム水溶液14重量部とを水及び硝酸と共にボールミリングすることによりウォッシュコートスラリーを生成させた。そして断面積1平方インチ当たり約400の流路を含む1.3リッターのコーディエライトの一体性担体をウォッシュコートスラリー中に浸漬させた。続いて圧縮空気で一体性担体のセル内の過剰液を吹き去り、この一体性担体を乾燥し、700°Cで1時間焼成して、一体性担体上に約50ミクロンのアルミニナをコートした。

【0022】次に2個の上記一体性担体をそれぞれ所定濃度のジニトロジアミンパラジウム及びジニトロジアミ

ン白金の硝酸酸性水溶液に各々浸漬し、乾燥後、200°Cで1時間焼成して2.0g／リッターのパラジウム並びに白金を担持させた。

【0023】〔Pd／ゼオライト触媒、P_t／ゼオライト触媒の調製〕Si（シリカ）／Al（アルミニウム）比が4.0のNa型ZSM-5ゼオライト粉末100重量部、シリカゾル（SiO₂ 20重量%）70重量部、純水80重量部を混合攪拌し、スラリーを調整した。そして断面積1平方インチ当たり約400の流路を含む1.3リッターのコーディエライトの一体性担体をウォッシュコートスラリー中に浸漬した。続いて圧縮空気で一体性担体のセル内の過剰液を吹き去った後、100°Cで3時間乾燥して300°Cで2時間焼成する操作を2回繰り返し、更に500°Cで3時間焼成して一体性担体上にゼオライト層を形成した。このゼオライト層は、ハニカム担体1リッター当たり120±5g形成されている。

【0024】上記ゼオライト層を持つ2個のハニカム担体をそれぞれ所定濃度のジニトロジアミンパラジウム及びジニトロジアミン白金の水溶液に24時間浸漬し、引き上げて余分な溶液を吹き払った後250°Cで1時間焼成した。得られた触媒を原子吸光分析により分析したところ、触媒1リッター当たり1.73g、即ちゼオライト層に対して1.44重量%のP_d又はP_tが担持されていた。

【0025】〔Cu／ゼオライト触媒の調製〕Si／Al比が4.0のNa型ZSM-5ゼオライト粉末100重量部中に酢酸銅水溶液（濃度0.04モル／リッター）2,000重量部中に数日間静置した後、取り出して乾燥し、Cuをイオン交換したゼオライトを得た。次に、上記Cu／ゼオライト触媒100重量部、シリカゾル（SiO₂ 20重量%）70重量部、純水80重量部を混合攪拌し、pHが3～6の範囲となるように硝酸を加えスラリーを調整した。そして断面積1平方インチ当たり約400の流路を含む1.3リッターのコーディエライトの一体性担体をウォッシュコートスラリー中に浸漬した。続いて圧縮空気で一体性担体のセル内の過剰液を吹き去った後、100°Cで3時間乾燥して300°Cで2時間焼成する操作を2回繰り返し、更に500°Cで3時間焼成して一体性担体上にCu／ゼオライト触媒層を形成した。このCu／ゼオライト触媒のCuのイオン交換率は10.5%であった。

【0026】〔実験例〕図1のエンジン1において、排気マニホールド2付近の接合部3に貴金属系触媒を配置し、次に下流側の第1容器部4に前記への遷移金属／アルミニナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒のいずれかをそれぞれ配置した。これらをそれぞれ実験例1～実験例5と称する。

【0027】実験例1～実験例5においてエンジン1は排気量2リッターであり、これをA/F=2.0、1,200r.p.m、40Nmで運転した。その際、接合部3の

入りガス温度は400°C、出ガスのNO濃度は600 ppm、NO₂濃度は400 ppmであり、第1容器部4の入りガス温度は250°Cであった。

【0028】以上のような実験例1～実験例4における第1容器部4の出ガスのNO濃度、NO₂濃度及びNO

₂／NO比は表1の通りであり、各実験例において排気中のNO₂のかなりの部分がNOに還元されていることが分かる。

【0029】

【表1】

【0030】なお、図1のようなエンジンを用いる場合において、その運転条件によって第1容器部4でも入りガス温度が十分に高く（例えば400°C程度）、且つその下流側の第2容器部5での入りガス温度が低い（例えば250°C程度）場合には、第1容器部4に貴金属系触媒を配置し、且つ第2容器部5に遷移金属／アルミニナ系触媒又は遷移金属／ゼオライト系触媒を配置することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実験例の構成を模式的に示すものである。

【符号の説明】

- 1・・・エンジン
- 2・・・排気マニホールド
- 3・・・接合部
- 4・・・第1容器部
- 5・・・第2容器部

【図1】

フロントページの続き

(51)Int.Cl. 5

B01J 35/02

識別記号

P 8516-4G

府内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 加藤 健治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 木原 哲郎

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内